Quecksilber und seine Verbindungen

Quecksilber und seine Verbindungen wurden und werden in Industrie und Labor eingesetzt. Allerdings versucht man aufgrund der Gefahren für Mensch und Umwelt ihre Verwendung zu minimieren.

Aufgaben

1 Quecksilber bei der elektrolytischen Chlorsynthese nach dem Amalgam-Verfahren

Die Elektrolyse einer Natriumchlorid-Lösung erfolgt beim Amalgam-Verfahren zwischen einer Titan-Anode und der Quecksilber-Kathode. Dabei bildet sich an der Anode Chlorgas.

1.1 Berechnen Sie mit Hilfe der Reaktionsgleichungen in Material 1 das Volumen an Chlorgas in m^3, das pro Tag bei 20 °C, einem Druck von 1010 mbar, einer Stromstärke von 300 kA sowie einer Stromausbeute von 95 % entsteht.

(4 BE)

1.2 In Material 2 finden Sie die an Anode und Kathode potenziell möglichen Reaktionen. Von diesen laufen die Reaktionen 1 und 3 tatsächlich ab. Das gebildete Natrium löst sich dabei im Quecksilber und bildet ein Amalgam.
Erklären Sie, welche Reaktionen gemäß der Standardelektrodenpotentiale ablaufen müssten und begründen Sie das Ablaufen der Reaktionen 1 und 3.

(4 BE)

2 Oxidation von Quecksilber
Bei Standardbedingungen oxidiert Quecksilber nach der folgenden Gleichung:



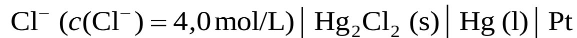
$$2\,Hg\,(l\text{ oder }g) + O_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,HgO\,(s)$$

Es zersetzt sich allerdings bei 500 °C wieder in die Elemente.
Erklären Sie dieses Verhalten. Berechnen Sie hierfür die notwendigen thermodynamischen Größen mit Hilfe von Material 3.

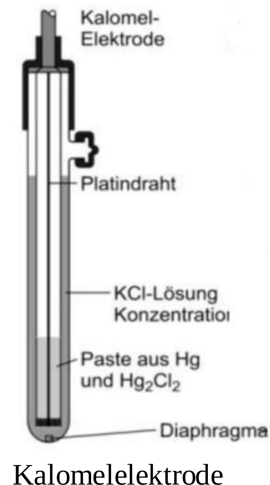
(7 BE)

3 Quecksilberverbindungen bei der Potentialmessung

Die Kalomelelektrode dient in der Potentiometrie als Bezugselektrode. Sie besteht aus Quecksilber, welches mit schwerlöslichem Kalomel (Hg_2Cl_2) gemischt ist und mit einer Kaliumchlorid-Lösung in Kontakt steht. Zur Ableitung des Potentials taucht ein Platindraht in die Lösung und die Paste. Mit der Analysenlösung wird Kontakt über ein Diaphragma hergestellt. Es ergibt sich das folgende Zelldiagramm:



$$Cl^- \; (c(Cl^-) = 4{,}0\,mol/L) \mid Hg_2Cl_2\;(s) \mid Hg\;(l) \mid Pt$$



Kalomelelektrode

Das schwerlösliche Kalomel steht über das folgende Massenwirkungsgesetz mit den gelösten Ionen Hg_2^{2+} und Cl^- im Gleichgewicht:

$$K_L = c(Hg_2^{2+}) \cdot c^2(Cl^-) \qquad \text{mit } K_L = 10^{-54}\,\frac{mol^3}{L^3}$$

Berechnen Sie das Potential der Kalomelelektrode mit Hilfe von Material 1.

(5 BE)

4 Quecksilber(II)-sulfat als FRIEDEL-CRAFTS-Katalysator

Alternativ zu Aluminiumtrichlorid kann auch Quecksilber(II)-sulfat ($HgSO_4$) als FRIEDEL-CRAFTS-Katalysator eingesetzt werden.

4.1 Toluol wird in einer FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion mit Chlormethan umgesetzt (Material 4).

4.1.1 Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus.

(5 BE)

4.1.2 Erklären Sie den dirigierenden und de-/aktivierenden Effekt des Erstsubstituenten auch mit Hilfe von Grenzstrukturen.

(4 BE)

4.1.3 Erläutern Sie, zu welchen Nebenprodukten es bei dieser Reaktion kommen kann.

(4 BE)

4.1.4 Das Quecksilber(II)-sulfat wird aus Quecksilber und Schwefelsäure hergestellt. Dabei wird außerdem SO_2 gebildet.
Formulieren Sie die Reaktionsgleichung nach der Oxidationszahlmethode.

(3 BE)

4.2 Ausgehend von 1,4-Dimethylbenzen soll in einer dreistufigen Synthese Benzylisopropylether hergestellt werden (Material 5). Hierfür stehen neben den üblichen Laborgeräten die folgenden Chemikalien und Geräte zur Verfügung:
UV-Lampe, Natronlauge, Schwefelsäure, Propen, Chlorgas
Entwickeln Sie die drei Reaktionsgleichungen.

(6 BE)

5 Quecksilberanalytik mittels Gaschromatographie

Quecksilber findet immer noch bei verschiedenen industriellen Prozessen Anwendung und gelangt dabei gelegentlich auch in die Umwelt. Vom Menschen kann es dann als Methylquecksilber ($H_3C–Hg^+$) über die Nahrung aufgenommen werden. Im Blut kann das Methylquecksilber gaschromatographisch nachgewiesen werden.

5.1 Bei der gaschromatographischen Analyse des Methylquecksilbers kommt die Headspace-Methode zum Einsatz. Hier wird die wässrige Probelösung, die man aus der Aufarbeitung des Blutes erhält, in ein kleines Gefäß gefüllt, etwas Luft darüber gelassen und das Gefäß luftdicht verschlossen. Anschließend wartet man unter kontrollierten Bedingungen so lange, bis die flüchtige Quecksilberverbindung verdampfen konnte und sich ein Gleichgewicht zwischen Gasraum und Flüssigkeit eingestellt hat. Dann entnimmt man mit einer Spritze aus dem Gasraum das Volumen für die Analyse.
Für die Headspace-Methode wird das Methylquecksilber derivatisiert und in Ethylmethylquecksilber ($H_3C–Hg–C_2H_5$) überführt.
Begründen Sie die Derivatisierung.

(4 BE)

5.2 Für die quantitative Auswertung von Peaks müssen diese möglichst symmetrisch sein.
Nennen Sie die beiden Bezeichnungen für unsymmetrische Peaks und nennen Sie außerdem zwei mögliche Ursachen dafür.

(4 BE)

Material 1

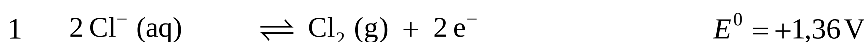
Standardelektrodenpotentiale

Redoxpaar	Standardelektroden-potential E^0 in V
$2\,Cl^-\,(aq) \rightleftharpoons Cl_2\,(g) + 2\,e^-$	+ 1,36
$Cl_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) \rightleftharpoons 2\,HOCl\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^-$	+ 1,63 (pH = 0)
$2\,Hg\,(l) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}\,(g) + 2\,e^-$	+ 0,80

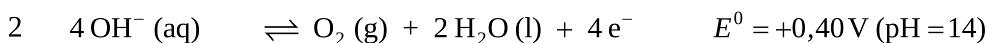
Material 2

Bei der Elektrolyse potenziell mögliche Reaktionen

Anodenreaktion



1 $2\,Cl^-\,(aq) \rightleftharpoons Cl_2\,(g) + 2\,e^-$ $E^0 = +1{,}36\,V$



2 $4\,OH^-\,(aq) \rightleftharpoons O_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) + 4\,e^-$ $E^0 = +0{,}40\,V\ (pH = 14)$

Kathodenreaktion



3 $Na^+\,(aq) + e^- \rightleftharpoons Na\,(s)$ $E^0 = -2{,}71\,V$



4 $2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2\,(g)$ $E^0 = +0{,}00\,V\ (pH = 0)$

Material 3

Thermodynamische Daten

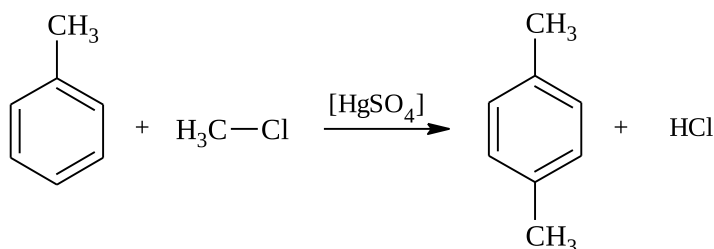
	$\Delta_f H_m^0$ in $\frac{kJ}{mol}$	S_m^0 in $\frac{J}{mol \cdot K}$	$\Delta_{Verd} H_m$ in $\frac{kJ}{mol}$ *	$\Delta_{Verd} S_m$ in $\frac{J}{mol \cdot K}$ *
Hg	0	75,8	59,1	93,8
HgO (s)	–91	70,0		
O_2 (g)	0	205		

Der Siedepunkt von Quecksilber beträgt 357°C.
* „Verd“ steht für „Verdampfen“.

Quelle: www.periodensystem-online.de (abgerufen am 06.08.2021).

Material 4

FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion von Toluol mit Chlormethan



Material 5

Synthese von Benzylisopropylether

